云 南 植 物 研 究6(4): 457—460, 1984
Acta Botanica Yunnanica

云南野香橼叶油的化学成分

孙汉董　丁立生　吴玉　缪忠慧

(中国科学院昆明植物研究所)　　(昆明香料厂)

摘　要　云南省盈江县产野香橼(*Citrus medica* L.)叶油，用 Finnigan-4510 型毛细管气相色谱/质谱/计算机联用方法进行了化学成分分析、共检出了31个成分，鉴定了其中22个成分，占全精油的98.5%，主要成分为柠檬烯(56.63%)，橙花醛(8.18%)，香叶醛(13.52%)，对一聚伞花素(3.92%)，乙酸香叶酯(2.34%)，甲基庚烯酮和月桂烯(3.26%)等。该油具有特征的柠檬一柑桔香气，适宜于调配果香和化妆香精。

香橼(*Citrus medica* L.)系芸香科柑属植物，在滇西、滇中、滇东南均广泛栽培或野生。尤以德宏州分布较为广泛，有些地区，房前屋后，田边地角随处可见，多作为绿篱广为栽培或野生。其果实具理气、化痰、宽胸等作用，老百姓多喜食用。叶含有约0.22—0.3%的精油，但长期以来未被开发利用。近年来，昆明香料厂用德宏州产的野香橼叶油(因多为野生或半野生，故人们现在惯称为野香橼)在多种食用香精和化妆香精配方中代替或部分地代替进口橙叶油取得了成功，而且该油还具果香味强，但又比进口橙叶油柔和的特点，为此调香人员喜用，调配的香精受到了用户的好评。为了对野香橼油的香气从化学成分上作出一些客观的评价，我们对精油的成分进行了分析，现将结果予以报告。

实 验 部 分

油样来自昆明香料厂(1983年8月盈江县卡场地区蒸取)，全油为淡黄色澄明易流动液体，其物理常数为：n_D^{23}1.4800，d_{21}^{21}0.8826，$[\alpha]_D^{21.5}$ +36.9°。

分析方法：油样不经处理，直接进样进行气相色谱-质谱(GC-MS)分析。仪器为Finnigan-4510色谱/质谱/计算机联用仪。数据处理使用INCOS系统。各分离组分首先通过NIH/EPA/MSDC计算机谱库(美国国家标准局NBB LIBRARY谱库)进行检索，并参考文献[1，2，3]对其质谱图一一加以确定(图1)。

气相色谱条件：SE-54石英毛细管柱，30m×0.25mm(美国J&W公司)；柱温，80—190°C，程序升温3°C/分；进样温度220°C，进样量0.1μl，分流比20：1；氦气柱前压8磅/平方英吋。

本文于1984年5月28日收到。

质谱测定条件：EI-MS，离子源温度140°C，电子能量70eV，发射电流 0.25mA，培增电压1100V，扫描周期1秒。

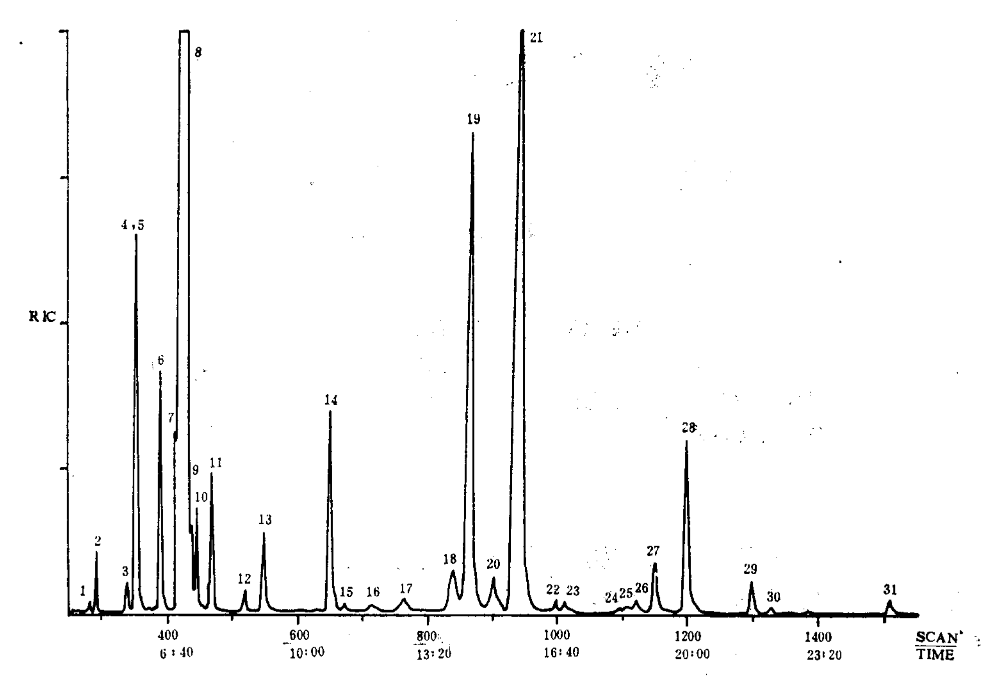


图1． 云南野香橼（*Citrus madica*）叶油的总离子流图

表1． 云南野香橼叶油的化学成分

峰 号	中 名	英 文 名	扫描数	保留时间	含 量（%）
1	α-侧柏烯	α-thujene	282	4：42	0.05
2	α-蒎烯	α-pinene	292	4：52	0.29
3	香桧烯	sabinene	338	5：38	0.16
4	β-蒎烯	β-pinene	345	5：45	0.12
5	甲基庚烯酮 月桂烯	methyl heptenone myrcene	352	5：52	3.26
6	α-水芹烯	α-phellandrene	389	6：29	1.83
7	对-聚伞花素	p-cymene	419	6：59	3.92
8	柠檬烯	limonene	431	7：11	56.63
9	1,8-桉叶油素	1,8-cineol	433	7：33	0.87
10	β-水芹烯	β-phellandrenc	455	7：25	0.72
11	罗勒烯	ocimene	468	7：48	0.92
13	芳樟醇	linalool	548	9：08	0.79
14	香茅醛	citronellal	650	10：50	1.92
18	橙花醇	nerol	839	13：59	0.92
19	橙花醛	neral	869	14：29	8.18
20	香叶醇	geraniol	902	15：02	0.83
21	香叶醛	geranial	947	15：47	13.52
27	乙酸橙花酯	neryl acetate	1148	19：08	0.72
28	乙酸香叶酯	geranyl acetate	1198	19：58	2.34
29	丁香烯	caryophyllene	1298	21：38	0.36
31	β-甜没药烯	β-bisabolene	1509	25：09	0.15

结　果　与　讨　论

在上述分析条件下，我们从盈江县卡场产野香橼叶油中一共检出了31个成份，鉴定了其中22个成分（见表1），占全精油的98.5%。其中柠檬烯和柠檬醛（橙花醛和香叶醛）为其主要成分，它们的含量分别占到整个精油的56.6%和21.7%，加上月桂烯，罗勒烯，对-聚伞花素，丁香烯等单、倍半萜烯成分，萜烯的含量达66%左右。因此，云南野香橼叶油的透发性较好，具有强烈的柠檬-柑桔果香味。另外尚含有约10%的在香精调配中起重要作用的甲基庚烯酮，芳樟醇，香茅醛，橙花醇，香叶醇及乙酸橙花酯和乙酸香叶酯等香气成分，从而构成了云南野香橼叶油的特殊品质。

橙叶油常用于配制古龙型、皂用柑桔香型、馥奇型香精，特别广泛用于低浓度的果香型和橙花型香精配方中，是应用面广、用量较大的重要天然香料之一。我国至今没有生产，一直依靠进口。国际上，橙叶油主要是由苦橙（或酸橙）(*Citrus aurantium* L.)的枝叶经水蒸汽蒸馏所得的带有稍粗糙的苦甜花香的棕黄色精油，主产于法国，意大利，西班牙及北非等国，其中尤以法国南部及地中海沿岸诸国生产的品质优良。但近十多年来国际上的橙叶油主要来源于西印度群岛的海地（以苦橙和苦甜橙作原料）和巴拉圭（以苦甜橙作原料），但一般认为质量较差。另外，除了以苦橙和苦甜橙为原料生产外，尚有用香柠檬（*C. bergamia*），柠檬（*C. limon*），桔（*C. deliciosa*），酸柠檬（*C. aurantifolia*），甜橙（*C. sinensis*），圆柚（*C. paradisi*），和大柠檬(*C. macrolimone*)等十多种柑桔属植物的叶油和果油作为橙叶油出售。因此国际上销售的橙叶油多是掺杂物，伪品较多，香气变化较大。以苦橙为原料蒸取的橙叶油是以含芳樟醇和乙酸芳樟酯为主要成分的类型[1，4]；而以其它品种为原料的橙叶油，其成分差异甚大，但不少是以含萜烯和柠檬醛为主的类型[1]：如圆柚精油中含萜烯65—73%，大柠檬精油含萜烯高达84%，酸柠檬精油含20—50%的萜烯和30—60%的柠檬醛等等。

由上所述，云南产野香橼叶油从总体成分上看近似于酸柠檬油，是以含萜烯和柠檬醛为主的柠檬-柑桔果香型精油。因此，能不能作为云南省一种新的天然香料资源大力开发和应用，尚需经过更多的调香人员以及用户的评价和鉴定，才能作出更切合实际的结论。

参　考　文　献

〔1〕 Masada, Y., 1976: Analysis of Essential oil by Gas chromatograhy and Mass spectrometry. Hirokawa publishing company, Inc. Tokyo.

〔2〕 Yukawa, Y. et al., 1973: Spectral Atlas of Terpenes and the Related Compounds. Hirokawa publishing company, Inc. Tokyo.

〔3〕 George, R. W., et al., 1972: Biochemical Applications of Mass spectrometry. Wiley-Intersciene. New York, p. 355—362.

〔4〕 木村清三，1974：香料化学（增补版），共立出版株式会社（日本），p. 188。

THE CHEMICAL CONSTITUENTS OF THE ESSENTIAL OIL FROM THE LEAVES OF CITRUS MADICA

Sun Handong, Ding Lisheng and Wu Yu

(*Kunming Instiute of Botany*, Academia Sinica)

Miu Zhonghui

(*Kunming Perfumery Factory*)

Abstract In order to find the aroma characteristics of *Citrus madica* L., the chemical compositions of the essential oil of *C. madica* have been examined.

The essential oil was prepared from fresh leaves by steam distillation. The plants was collected at Ying-giang district of Yunnan province in August, 1983. The properties of the essential oil were determined as following:the yield of oil 0.22—0.3%, d^{21}_{21}0.8826, n^{23}_{D}1.4800, $[\alpha]^{21.5}_{D}$ +36.9°.

This essential oil was analysed by GC-MS on the Finnigan 4510 instrument. As result (see Table 1 and Fig. 1) 22 compounds were identified. The major components are limonene (56.63%), neral (8.1%), geranial (13.52%), P-cymene (3.92%), geranyl acetate (2.34%), 6-methyl-5-hepten-2-one and myrcene (3.26%) etc. This essential oil having a characteristic lemon-citrus fruitful aroma shows to be suitable for compounding perfumes of food flavour and cosmetic.